

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

PRIORITY DOCUMENT

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **29 JAN. 1998**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

14 MAR 1997

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

97 03118 -

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

75

DATE DE DÉPÔT

14.3.97

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande de brevet européen



demande initiale

☐ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

Composition gélifiée vaporisable

1

NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

L'OREAL

F. TETAZ - D.P.I

90, rue du Général ROGUET

92583 CLICHY CEDEX

n° du pouvoir permanent

références du correspondant

téléphone

OA 97050/FT

47.56.75.29

3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

L'OREAL

Forme juridique

Nationalité (s)

Française

Adresse (s) complète (s)

Pays

4, rue Royale
75008 PARIS

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRES ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

F. TETAZ



BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08

OA 97050/FT

Tel. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

97-03118

TITRE DE L'INVENTION :

Composition gélifiée vaporisable

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

L'OREAL SA

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

DUPUIS Christine
15, rue Seveste
75018 PARIS

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

06/06/1997 - Béatrice TEZIER HERMAN

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

[illegible]

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article 28 du décret du 19 septembre 1979, est signalé par la mention "R.M." (revendications modifiées).

La présente invention concerne une nouvelle composition topique vaporisable constituée par un gel aqueux comprenant un matériau gélifiant hydrophile particulier. L'invention concerne également un dispositif constitué par un récipient contenant la composition cosmétique ci-dessus et un moyen de distribution de ladite composition, plus particulièrement un flacon pompe ou un dispositif aérosol.

Pour préparer des aérosols vaporisables dans toutes les positions on emploie actuellement des dispositifs particuliers coûteux, impliquant des solutions mécaniques complexes telles que des valves spécifiques ou des systèmes de poches dont la mise en oeuvre est peu pratique.

La Demanderesse a maintenant trouvé qu'en employant un gel présentant un profil rhéologique particulier, il était possible d'obtenir une composition gélifiée vaporisable par des équipements classiques, flacons pompes et aérosols, dans toutes les positions.

Les matériaux gélifiants usuels, comme les gommes de guar, les Carbopols[®] commercialisés par la Société GOODRICH, le Sepigel[®] 305 commercialisé par la Société SEPIC, ou les épaississants de type latex, comme les Acrysols[®] commercialisés par la Société ROHM & HAAS, ou le Viscoatex[®] 538 commercialisé par la société COATEX, conduisent à des gels ne présentant pas le profil rhéologique des gels selon l'invention et ne peuvent donc pas être vaporisés.

Il est en outre connu d'employer de l'alumine pour obtenir des gels dits « rhéofluidifiants » vaporisables (WO 94/16808). Toutefois, comme tous les gels de ce type décrits dans l'état de la technique, il est nécessaire d'agiter vigoureusement le flacon contenant la composition pour la fluidifier et rendre possible sa vaporisation.

les gels présentant le profil rhéologique particulier selon l'invention sont une solution aux problèmes exposés ci-dessus.

La présente invention concerne donc une composition constituée par un gel aqueux comprenant un matériau gélifiant hydrophile, le dit gel présentant le profil rhéologique suivant:

- une viscosité initiale V_0 comprise entre 3000 et 50000 Pa.s, la dite viscosité

- initiale V_0 étant stable jusqu'à une contrainte de cisaillement C_1 ,
- une viscosité V_2 après cisaillement à une contrainte C_2 pour laquelle le rapport V_0/V_2 est supérieur ou égal à 1000,
- la différence C_2-C_1 étant inférieure ou égale à 100 Pa.

5 Le gel a une viscosité initiale stable, c'est à dire constante sous de faibles contraintes de cisaillement de manière que la composition puisse être manipulée sans entraîner de modification importante de sa viscosité. Cette stabilité de la viscosité initiale est exprimée par une valeur de la viscosité du gel V_1 mesurée à la contrainte de cisaillement C_1 proche de V_0 . Il est entendu que
10 cette proximité doit être appréciée au regard de la chute de viscosité après cisaillement. De manière avantageuse, le rapport V_0/V_1 est inférieur ou égal à 2.

La contrainte de cisaillement C_1 est caractéristique de la force nécessaire pour obtenir une fluidification du gel, permettant en particulier sa vaporisation. De manière préférentielle, cette contrainte C_1 est supérieure ou
15 égale à 50 Pa. L'homme du métier saura déterminer la valeur que ne devra pas dépasser cette contrainte en fonction de l'usage qu'il entend faire de la composition selon l'invention.

Pour une utilisation dans un dispositif permettant sa vaporisation, on peut illustrer ci-dessous les valeurs maximum de contrainte de cisaillement C_1 en
20 fonction du dispositif de vaporisation.

Lorsque le moyen de distribution de la composition selon l'invention est un flacon pompe, la valeur maximum de contrainte de cisaillement C_1 est de préférence inférieure ou égale à 150 Pa.

Lorsque le moyen de distribution de la composition selon l'invention est
25 un dispositif aérosol, la valeur maximum de contrainte de cisaillement C_1 est de préférence inférieure ou égale à 200 Pa.

Il est entendu selon ci-dessus et ci-après que les différentes valeurs de viscosité et de contrainte sont mesurées une fois le gel formé. Avant d'effectuer les mesures de viscosité et de profil rhéologique du gel, il convient de s'assurer
30 que le gel soit bien formé et stable. Il convient donc d'attendre au moins 24 heures après la préparation du gel.

De manière préférentielle, les chutes de viscosité induites par le

cisaillement sur le gel ne sont pas immédiatement réversibles, c'est à dire que le matériau ne se casse pas sous forte contrainte et reste homogène lorsqu'il a atteint sa viscosité la plus faible.

Le matériau gélifiant hydrophile selon l'invention est constitué par tout
 5 matériau gélifiant susceptible de former un gel ou une composition ayant l'apparence d'un gel et présentant le profil rhéologique selon l'invention.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le matériau gélifiant hydrophile est un polymère gélifiant hydrophile. Des polymères gélifiants hydrophiles utiles selon l'invention sont en particulier des polyesters sulfonés de
 10 masse moléculaire en poids inférieure à 20 000, de préférence inférieure à 15 000.

De tels polymères peuvent être plus particulièrement des oligomères copolyesters terephtaliques hydrosolubles ou hydrodispersables comprenant essentiellement des motifs répétitifs dicarboxylates de formule (I):

15
$$[-CO-A-CO-O-(CH_2-CH_2)_n-] \quad (I)$$

dans laquelle

A représente un groupement 1,4-phénylène, sulfo-1,3-phénylène et éventuellement 1,3-phénylène,

n va de 1 à 4,

20 au moins 35 % en mole desdits motifs de formule (I) étant des motifs de formule (I) pour lesquels A représente un groupement 1,4-phénylène et n est égal à 1,

au moins 7 % en mole desdits motifs de formule (I) étant des motifs de formule (I) pour lesquels A représente un groupement sulfo-1,3-phénylène,

25 la masse moléculaire en poids desdits oligomères copolyesters étant inférieure à 20 000, de préférence inférieure à 15 000.

De manière préférentielle, au moins 40 % en mole, plus préférentiellement entre 40 et 90 % en mole des motifs de formule (I) sont des motifs de formule (I) pour lesquels A représente un groupement 1,4-phénylène et
 30 n est égal à 1.

De préférence, au moins 10 % en mole, plus préférentiellement entre 10 % et 25 % en mole des motifs de formule (I) sont des motifs de formule (I)

pour lesquels A représente un groupement sulfo-1,3-phénylène.

Les extrémités des chaînes desdits oligomères copolyesters peuvent être semblables ou différentes et représentées essentiellement par les groupements de formule (I'):



dans laquelle A et n sont définis ci-dessus.

Lesdits oligomères peuvent également présenter en extrémités de chaîne, et ce en quantités mineures des groupements de formules



formules dans lesquelles est définie ci-dessus et R représente un groupement alkyle en C₁-C₄.

15 Lorsque A représente un groupement sulfo-1,3-phénylène, il s'agit plus particulièrement d'un sulfonate de métaux alcalins, notamment sodium ou potassium, ou d'un sulfonate d'ammonium ou de mono-, di-, tri- ou tétra-alkylammonium inférieur. Par alkylammonium inférieur, on entend de préférence selon l'invention un ammonium dont le ou les radicaux alkyles sont des alkyles inférieurs, de préférence en C₁-C₆. De manière préférentielle, il s'agit d'un sulfonate de sodium.

20 L'oligomère copolyester peut comprendre éventuellement jusqu'à 20 % en mole, de préférence jusqu'à 5 % en mole de motifs de formule (I) pour lesquels A représente un groupement 1,3-phénylène.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, l'oligomère copolyester ci-dessus a une masse moléculaire en poids comprise entre 5 000 et 25 14 000, plus préférentiellement comprise entre 8 000 et 10 000.

Les masses moléculaires en poids sont mesurées par chromatographie par perméation de gel dans le diméthylacétamide contenant 10⁻² N de LiBr, à 100°C. Les résultats sont exprimés en équivalents polystyrène.

30 Lesdits oligomères copolyesters peuvent être obtenus par les procédés usuels de préparation des polyesters par voie fondue, voie solvant ou voie interfaciale, procédés faisant intervenir des réactions

. d'estérification de diacides et de diols et polycondensation

. de transestérification de diesters et de diols et polycondensation
 . d'autocondensation d'hydroxyacides
 . de Schotten-Baumann par mise en oeuvre de diols et de chlorures d'acide
 et polycondensation

5 . de polymérisation de lactones

en contrôlant la teneur minimum en motifs de formule (I) pour lesquels A représente un groupement 1,4-phénylène et n est égal à 1, semblables par les rapports stoechiométriques initiaux des différents monomères et par la maîtrise des réactions secondaires.

10 Un mode de préparation particulièrement intéressant est celui par transestérification / polycondensation et / ou d'estérification / polycondensation par voie fondue à l'aide d'un catalyseur de transestérification et/ou estérification.

La maîtrise de la structure est obtenue par contrôle de la teneur minimum en motifs de formule (I) pour lesquels A représente un groupement 1,4-
 15 phénylène et n est égal à 1, semblables par les rapports stoechiométriques initiaux des différents monomères diacides et/ou diesters et diol et par mise en oeuvre d'un agent limiteur d'éthérification, agent limiteur qui peut être un composé basique tel que les amines aliphatiques ou aromatiques ou un hydroxyde ou acétate de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

20 Le contrôle de la masse moléculaire est obtenu d'une manière connue de l'homme du métier, par compromis adéquat entre la pression, la température et le temps.

Les nouveaux oligomères copolyesters téréphtaliques faisant l'objet de l'invention peuvent être préparés par estérification et/ou transestérification /
 25 polycondensation d'une composition monomère à base:

- d'acide, anhydride ou diester téréphtalique (Tp)
- d'acide, anhydride ou diester sulfoisophtalique (Slp)
- éventuellement d'acide, anhydride ou diester isophtalique (Ip)
- et d'éthylène glycol (EG)

30 selon des quantités relatives correspondant à

* un rapport molaire $(Slp) / [(Tp) + (Slp) + (Ip)]$ d'au moins 7/100, de préférence d'au moins 10/100, tout particulièrement de 10/100 à 25/100

* un rapport molaire (Ip) / [(Tp)+(Slp)+(Ip)] de 20/100 au plus, de préférence de 5/100 au plus

* un rapport molaire (EG) / [(Tp)+(Slp)+(Ip)] de 2/1 à 3/1.

5 en présence d'un catalyseur d'estérification et/ou transestérification et d'un limiteur de d'éthérification.

Le monomère téréphtalique (Tp) est de préférence mis en oeuvre sous la forme de diester inférieur (diester de dialkyle en C₁-C₄), de diméthyle de préférence.

10 Le monomère sulfoisophtalique (Slp) est de préférence mis en oeuvre sous la forme d'un sulfonate de métal alcalin (sodium notamment) de diester inférieur (d'alkyle en C₁-C₄), de méthyle de préférence. On peut citer tout particulièrement le sodio-oxysulfonyl-5 isophtalate de diméthyle.

Le monomère isophtalique (Ip) éventuel est de préférence mis en oeuvre sous la forme d'acide isophtalique.

15 Lorsque tous les monomères "diacides" sont mis en oeuvre sous la forme d'un diesters, l'opération de transestérification (interéchange) entre ces monomères "diacides" et l'éthylène glycol est effectuée à une température supérieure ou égale à 130°C, de préférence de l'ordre 140 à 220°C et tout particulièrement de l'ordre de 180 à 220°C ; à cette température le méthanol (cas
20 préférentiel des diesters méthyliques) formé est éliminé du milieu réactionnel de préférence par distillation.

Cette opération d'interéchange est réalisée en présence d'un catalyseur de transestérification métallique et d'un limiteur d'éthérification. Ledit catalyseur est de préférence un carboxylate métallique, tel que l'acétate de
25 manganèse, l'acétate de zinc, l'acétate de cobalt ou l'acétate de calcium, ou d'un titanate organique ou minéral, tel que le titanate de butyle, le titanate de nitrilo-2,2',2"-triéthyle (ou aminotriéthanolate de titane jouant en outre le rôle de limiteur d'éthérification) ou le titanate de calcium. Les catalyseurs préférés sont les titanates organiques ; ils sont mis en oeuvre en quantités de l'ordre d'au moins
30 0,001% en poids exprimé en titane, de préférence de l'ordre de 0,002% à 0,02% en poids de titane par rapport au poids de réactifs présents.

L'agent limiteur d'éthérification peut être un composé basique tel que

les amines aliphatiques ou aromatiques (triéthanolamine, carbonate de guanidine, diméthylaniline, naphtylamine ...) ou un hydroxyde ou acétate de métaux alcalins ou alcalino-terreux (acétate de sodium, potassium, benzoate de sodium ...). Il est mis en oeuvre généralement en quantité de l'ordre de 0,001% à 0,05% par rapport au poids de réactifs présents.

La durée de l'opération d'interéchange est de 1 à 4 heures ; elle est généralement de l'ordre de 2 à 3 heures.

Lorsque plus de 90% de la quantité théorique de méthanol a été distillée, le polyol excédentaire est éliminé en portant la température du milieu réactionnel à 230°C.

L'opération de polycondensation est de préférence réalisée à une température de l'ordre de 230 à 280°C, de préférence de l'ordre de 240 à 260°C, dans un autre réacteur préalablement porté à cette température et progressivement mis sous vide jusqu'à une pression qui peut aller jusqu'à 10 Pa ; une réduction de pression jusqu'à 10 millibar environ dure de l'ordre de 40 minutes.

L'opération de polycondensation se déroule avec élimination de molécules de polyol, cette opération est stoppée lorsque le couple moteur de l'arbre d'agitation indique une valeur équivalente à environ 0,5 à 5 mètres.newton pour une température de 250°C de la masse réactionnelle et une vitesse d'agitation de 80 tours / minute d'un mobile en forme d'ancre dans un réacteur de 7,5 litres. Le vide est ensuite cassé à l'azote, et le polymère est coulé dans une lingotière ; après refroidissement, le polymère est broyé.

Lorsque l'un des monomères "diacides" est présent sous forme diacide ou anhydride et le ou les autres sous forme de diester(s), lesdits oligomères copolyesters sont obtenus en réalisant d'abord une opération de transestérification des monomères diesters avec de l'éthylène glycol dans les conditions ci-dessus décrites, suivie d'une opération d'estérification dans le milieu du monomère diacide ou anhydride avec de l'éthylène glycol, puis polycondensation dans les conditions décrites ci-dessus, la quantité totale d'éthylène glycol étant répartie entre les deux opérations (transestérification et estérification).

Si nécessaire, l'opération d'estérification est réalisée par ajout dans le milieu réactionnel résultant de l'opération de transestérification, du monomère sous forme diacide ou anhydride et d'éthylène glycol préalablement mis en suspension, à une température correspondant à celle de la fin de la température d'interéchange ; la période d'introduction est de l'ordre de 1 heure.

Cette opération d'estérification est réalisée à une température de l'ordre de 230 à 280°C, de préférence de l'ordre de 250 à 260°C, en présence d'un catalyseur du même type que celui de transestérification et d'un agent limiteur d'éthérification.

L'opération est réalisée en présence des mêmes types de catalyseur et de limiteur d'éthérification que ceux mis en oeuvre lors de l'opération de transestérification, et ce dans les mêmes proportions.

La réaction s'effectue avec élimination d'eau qui est soutirée du réacteur en même temps que le polyol en excès.

Ce type de procédé de préparation est notamment décrit dans la demande de brevet WO 95/32997 (RHONE-POULENC CHIMIE).

De manière préférentielle, la composition selon l'invention comprend entre 0,5 et 15 % en poids par rapport au poids total de la composition de matériau gélifiant hydrophile, plus préférentiellement entre 2 et 10 % en poids.

La composition selon l'invention est une composition cosmétique pouvant être appliquée sur la peau, les muqueuses, les cheveux ou les phanères.

La composition selon l'invention est constituée par un gel aqueux pouvant comprendre en outre une phase grasse. La phase grasse peut comprendre des huiles, volatiles ou non, ou cires usuelles en cosmétique, d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique, seules ou en mélanges, notamment des huiles de silicone volatiles ou non, en particulier des polysiloxanes. Dans ce cas, la phase grasse peut être dispersée dans le gel, en particulier sous la forme d'une émulsion de type huile dans eau. La quantité de phase grasse dans les compositions selon l'invention est de préférence inférieure ou égale à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, plus préférentiellement inférieure ou égale à 5 % en poids.

La composition selon l'invention peut comprendre des additifs et/ou

des actifs usuels en cosmétique, étant entendu que l'homme du métier saura déterminer les quantités de ces additifs et actifs susceptibles d'être ajoutés à la composition selon l'invention de manière à ne pas altérer le profil rhéologique du gel la constituant.

5 Les additifs usuels en cosmétique sont en particulier des parfums, des colorants, des absorbeurs d'odeur, des additifs assurant la stabilité de la composition comme des conservateurs, des filtres U.V.A et/ou U.V.B., des antioxydants hydrophiles et/ou lipophiles, des chélatants, etc. Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans le domaine
10 considéré, et par exemple de 0,01 à 5 % en poids du poids total de la composition. Ces adjuvants, selon leur nature, peuvent être introduits dans la phase aqueuse ou dans la phase grasse lorsque la composition comprend également une phase grasse.

La composition selon l'invention peut également comprendre des actifs
15 usuels en cosmétique, hydrophiles et/ou lipophiles, en particulier des agents anti-radicaux libres, des alpha- ou bêta-hydroxyacides, des des filtres U.V.A et/ou U.V.B., des céramides, des agents antipelliculaires comme l'octopirox ou la pyrithione de zinc, des agents antiacnéiques comme l'acide rétinoïque ou le peroxyde de benzoyle, des agents anti-chute des cheveux comme le minoxidil,
20 des agents antifongiques ou antiseptiques, etc. Elle peut en outre comprendre des électrolytes, plus particulièrement des sels de strontium, de magnésium ou de manganèse, comme par exemple le chlorure de strontium.

Bien entendu, la composition selon l'invention ne comprendra pas de constituants susceptibles d'altérer les propriétés rhéologiques spécifiques du gel
25 aqueux la constituant.

La composition selon l'invention est de manière préférentielle une composition topique, cosmétique ou pharmaceutique, destinée à être appliquée sur la peau, les muqueuses, les cheveux ou les phanères.

Elle peut être employée pour toutes les utilisations dermo-cosmétiques
30 usuelles, et notamment comme composition d'hygiène corporelle, comme composition capillaire, comme composition de maquillage ou comme composition de soin. De manière préférentielle, cette composition est destinée à être

appliquée sur les cheveux.

Pour une utilisation comme composition capillaire, la composition selon l'invention, du fait des propriétés rhéologiques spécifiques du gel la constituant, apporte un bon effet coiffant et de la discipline dans la coiffure.

5 Pour obtenir un effet fixant ou améliorer l'effet coiffant et démêlant, on peut ajouter à la composition selon l'invention un matériau fixant ou un matériau conditionneur. Ces matériaux fixants ou conditionneurs peuvent être employés dans des quantités comprises entre 0,01 et 15 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,1 et 8 % en poids.

10 La composition selon l'invention peut également comprendre des actifs pour le soin des cheveux et/ou des agents de renfort de brillance et/ou des agents de coloration des capillaire. Ces actifs et/ou agents capillaires peuvent être employés dans des quantités comprises entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition selon l'invention.

15 Les matériaux fixants utiles selon l'invention sont essentiellement constitués par au moins un polymère fixant, seul ou en combinaison avec des additifs cosmétiques usuels, par exemple des plastifiants, ou des agents neutralisants. Selon l'invention, on peut utiliser tout polymère fixant connu en soi. On peut utiliser en particulier un polymère fixant choisi parmi les polymères
20 anioniques, cationiques, amphotères, non ioniques et leurs mélanges. Les polymères fixants anioniques ou amphotères peuvent être si nécessaire neutralisés partiellement ou totalement. Les agents de neutralisation sont par exemple la soude, la potasse, l'amino-2 méthyl-2 propanol-1, la monoéthanolamine, la triéthanolamine ou la triisopropanolamine, les acides
25 minéraux ou organiques tels que l'acide chlorhydrique ou l'acide citrique. Les polymères fixants peuvent être utilisés sous forme solubilisée ou sous forme de dispersions de particules solides de polymère.

Les polymères fixants cationiques utilisables selon la présente invention sont de préférence choisis parmi les polymères comportant des
30 groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire faisant partie de la chaîne polymère ou directement reliés à celle-ci, et ayant un poids moléculaire compris entre 500 et environ 5.000.000 et de préférence entre 1000

et 3.000.000.

Les polymères fixants anioniques généralement utilisés sont des polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique, sulfonique ou phosphorique et ont un poids moléculaire moyen en poids compris entre
 5 environ 500 et 5.000.000. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets et demandes de brevet DE 2.330.956, FR 1.222.944, FR 1.564.110, FR 1.580.545, FR 2.198.719, FR 2.265.782, FR 2.265.781, FR 2.350.384, FR 2.357.241, FR 2.439.798, GB 839.805, LU 75370, LU 75371, US 2.047.398, US 2.723.248, US 2.102.113 et US 4.128.631. Ils sont notamment choisis parmi les
 10 produits commercialisés sous les dénominations VERSICOL® E ou K par la société ALLIED COLLOID, AMERHOLD® DR 25 par la société AMERCHOL, QUADRAMER® par la Société AMERICAN CYANAMID, ARISTOFLEX® A, LUVIFLEX® VBM 70, LUVIMER® 100 P ou MAEX ou MAE, ULTRAHOLD® et ULTRAHOLD® STRONG par la société BASF, COSMEDIA® POLYMER HSP
 15 1180 par la société HENKEL, RETEN® 421, 423 ou 425 par la Société HERCULES; ACRYLIDONE® LM, GANTREZ® AN ou ES et AVANTAGE® CP par la société ISP, Flexan® 500, Flexan® 130 et RESINES 28-29-30, 26-13-14 ou 28-13-10 par la société NATIONAL STARCH, ACUDYNE® 255 par la société ROHM & HAAS, EUDRAGIT® L par la société ROHM PHARMA et STEPANHOLD®
 20 EXTRA par la société STEPAN, ou le copolymère acide crotonique / acétate de vinyle / t.butylbenzoate de vinyle de la société CHIMEX.

Les polymères fixants amphotères utilisables conformément à l'invention sont notamment décrits dans les brevets FR 1 400 366 et US 3 836 537. Ils sont notamment choisis parmi les produits désignés par la dénomination
 25 CTFA (4ème Ed., 1991) Octylacrylamide / acrylates / butylaminoethylméthacrylate copolymer et ceux commercialisés sous les dénominations AMPHOMER®, AMHOMER® LV 71 ou LOVOCRYL® 47 par la société NATIONAL STARCH, DIAFORMER® Z301 par la société SANDOZ et EVALSAN® par la société JAN DEKKER

30 Les matériaux conditionneurs utiles selon l'invention sont essentiellement constitués par les matériaux conditionneurs usuels en cosmétique. Il sont notamment choisis parmi les agents tensio-actifs cationiques,

les polymères anioniques ou non ioniques ou cationiques ou amphotères, les protéines, les hydrolysats de protéines, les céramides, les pseudocéramides, les acides gras à chaînes linéaires ou ramifiées en C₁₆-C₄₀ tels que l'acide méthyl-18 eicosanoïque, les silicones linéaires ou ramifiées, organomodifiées ou non, volatiles ou non volatiles, solubles et insolubles dans le milieu et leurs mélanges.

Les agents conditionneurs de type polymères cationiques utiles selon l'invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans les demandes de brevet EP 0 337 354, FR 2 270 846, FR 2 383 660, FR 2 598 611, FR 2 470 596 et FR 2 519 863. Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les dérivés d'éther de cellulose quaternaires tels que les produits commercialisés sous la dénomination JR 400[®] par la société UNION CARBIDE CORPORATION, ou sous la dénomination CELQUAT[®] L 200 par la société NATIONAL STARCH, les cyclopolymères, en particulier les homopolymères de sel de diallyldiméthylammonium et les copolymères de sel de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide en particulier les chlorures, commercialisés sous les dénominations MERQUAT[®] 100, MERQUAT[®] 550 et MERQUAT[®] S par la société MERCK, les polysaccharides cationiques et plus particulièrement les gommes de guar modifiées par du chlorure de 2,3-époxypropyl triméthylammonium commercialisées par exemple sous la dénomination JAGUAR C13S[®] par la société MEYHALL.

Parmi les agents de renfort de brillance, on peut citer les silicones arylées non volatiles, en particulier les polyalkylarylsiloxanes telles que Silicone phénylée commercialisée sous la dénomination DC 556 par la société DOW CORNING - Diphényldiméthicone commercialisée sous la dénomination MIRASIL[®] DPDM par la société RHONE POULENC.

Parmi les agents de coloration capillaire, on peut citer en particulier les agents de coloration directe. Parmi ceux classiquement utilisés, on peut citer des colorants nitrés benzéniques, tels que les nitrophénylènediamines, les nitrodiphénylamine, les nitroanilines, les éthers de phénol nitrés ou les nitrophénols, des nitropyridines, des colorants anthraquinoniques, mono- ou di-

azoïques, triarylméthaniques, aziniques, acridiniques et xanthéniques ou encore des colorants métallifères. Ces agents de coloration directe, sous forme de base ou salifiée, sont généralement présents dans la composition selon l'invention dans des proportions pouvant aller d'environ 0,001 à environ 10%, et de
5 préférence d'environ 0,05 à environ 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention est de préférence destinée à être vaporisée.

La présente invention concerne donc également un dispositif constitué
10 par un récipient contenant une composition telle que définie ci-dessus et un moyen de distribution de ladite composition.

On pourra distinguer selon l'invention des dispositifs de type flacons pompes, pour lesquels le moyen de distribution de la composition cosmétique est une pompe et les dispositifs aérosols pour lesquels la composition cosmétique
15 comprend en outre une quantité appropriée de propulseur, la distribution du produit étant assurée par un système approprié de valve de distribution commandée par une tête de distribution, elle même comprenant une buse par laquelle la composition aérosol est vaporisée.

Le propulseur est constitué par les gaz comprimés ou liquéfiés
20 usuellement employés pour la préparation de compositions aérosols. On emploiera de manière préférentielle l'air, le gaz carbonique ou l'azote comprimés, ou encore un gaz soluble ou non dans la composition tel que le diméthyl éther, les hydrocarbures halogénés ou non et leurs mélanges.

La quantité de propulseur dans la composition cosmétique sera
25 suffisante pour permettre la distribution de la composition. Elle sera de manière avantageuse comprise entre 20 et 50 % en poids par rapport au poids total de la composition.

La présente invention concerne également l'utilisation cosmétique d'une composition telle que définie ci-dessus.

30 Elle concerne enfin un procédé de traitement cosmétique de la peau, des muqueuses ou des phanères dans lequel on applique la composition telle que définie ci-dessus sur la peau, les muqueuses ou les phanères. De manière

préférentielle, la composition est appliquée au moyen du dispositif selon l'invention.

Les exemples ci-après permettent d'illustrer l'invention, sans toutefois en limiter la portée. Les pourcentages des constituants des différentes compositions en exemples sont exprimés en poids par rapport au poids total de la composition. L'expression « ma » signifie matière active.

Exemple 1 Préparation d'un oligomère copolyester téréphtalique

Dans un réacteur en acier inoxydable de 7,5 litres, muni d'un agitateur à ancre tournant à 80 tr/mn relié à un couplemètre KYOWA, d'une double enveloppe pour la circulation d'un liquide caloporteur et d'une colonne à distiller régulée par une électrovanne on introduit :

- 11,47 moles de téréphtalate de diméthyle
- 2,53 moles de diméthyl-5 sulfonate de sodium
- 39,16 moles d'éthylène glycol
- 54 ppm en poids de titane, sous forme d'aminotriéthanolate de titane comme catalyseur et agent limiteur d'éthérification.

Le mélange est préchauffé à 180°C. Il est ensuite porté jusqu'à la température de 220°C en environ 130 minutes, pour distiller plus de 90% de la quantité théorique de méthanol.

Le mélange réactionnel est ensuite amené à 230°C en 30 minutes. Lorsque la masse réactionnelle a atteint cette température, on introduit en 60 minutes, toujours à 230°C, une suspension dont la composition est la suivante :

- 0,5 mole d'acide isophtalique
- 2,36 moles d'acide téréphtalique
- 8 moles d'éthylène glycol

La masse réactionnelle est alors amenée à la température de 250°C en 60 minutes.

Pendant la période d'introduction du mélange et pendant la période de chauffage jusqu'à 250°C, on distille un mélange d'eau et d'éthylène glycol sans rétrogradation.

Le mélange réactionnel est ensuite transféré dans un autoclave

préchauffé à 250°C puis mis sous pression réduite de 100 millibar en 22 minutes. Après 2 minutes dans ces conditions de température et de pression, la masse réactionnelle est coulée et refroidie.

5 Le copolyester obtenu présente les caractéristiques structurales décrites au tableau 1 ci-après, dans lequel:

* "% molaire des motifs diacides" correspond à la teneur, en %, de chaque diacide ou diester mise en oeuvre par rapport à l'ensemble des diacides ou diesters mis en oeuvre.

10 "Tp" signifie : motif téréphtalique

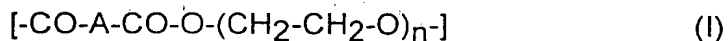
"Ip" signifie : motif isophtalique

"Slp" signifie : motif sulfoisophtalique

* Les caractéristiques de la partie "glycol" des copolyesters sont obtenues par méthanolyse des produits à 190°C pendant 16 heures suivies d'une analyse
15 par la technique de chromatographie en phase vapeur et dosage par étalonnage interne.

- "% molaire des motifs diols" correspond à la teneur, en %, des motifs oxyéthylène "G", des motifs di(oxyéthylène) "2G", des motifs tri(oxyéthylène) "3G" et des motifs tetra(oxyéthylène) "4G", par rapport à l'ensemble des motifs diols.

20 * "%GT/Σ motifs" correspond au % molaire des motifs de formule (I)



où A est 1,4 phénylène et n=1

par rapport à l'ensemble des motifs de formule (I)

25 où A est 1,4 phénylène, sulfo1,3 phénylène et éventuellement 1,3 phénylène et n va de 1 à 4

"%GT/Σ motifs" se calcule par la formule suivante :

$$\%GT/\Sigma \text{ motifs} = (\% \text{ molaire de motifs Tp}) \times (\% \text{ molaire de motifs G}) / 100$$

* La masse molaire des polyesters (Mw) est déterminée par chromatographie
30 par perméation de gel (GPC) dans le DMAc/LiBr à 100%, les résultats sont données en équivalents polystyrène.

% molaire des motifs diacides	
Tp	82
Ip	3
Slp	15
%GT/ Σ motifs	
46,5	
% molaire des motifs diols	
G	56,8
2G	30,7
3G	10
4G	2,5
Mw	8 000

Exemple 2 Profil rhéologique d'un gel à 8 % de l'oligomère de l'exemple 1

On prépare un gel aqueux en mélangeant à froid 8 % d'oligomère de l'exemple 1 et le complément à 100 % d'eau déminéralisée. Le gel fluide obtenu est coulé dans un moule et laissé reposer 24 heures. Après prise en masse, on mesure le profil rhéologique du gel obtenu:

Viscosité initiale V_0 :	30 000 Pa.s
Contrainte de cisaillement C_1 :	80 Pa
Viscosité V_2 a une contrainte C_2 de 105 Pa:	30 Pa.s.

Exemple 3 Spray de coiffage en flacon pompe

On reprend le mode opératoire de l'exemple 2 avec les constituants suivants:

Oligomère de l'exemple 1	5 %	ma
Copolymère PVP/PA (65/35)	2 %	ma
Eau	qsp	100 %

Le gel obtenu est ensuite conditionné dans un dispositif constitué par un récipient et un moyen de diffusion de type pompe vendu par la société COSTER sous la référence MS P 200 Buse V06203.

La composition est diffusée sans difficulté par vaporisation pour être appliquée sur les cheveux.

Exemple 4 Spray de conditionneur en flacon pompe

5 On reprend le mode opératoire de l'exemple 2 avec les constituants suivants:

Oligomère de l'exemple 1	5 %	ma
Polyquaternium 4 (commercialisé sous la dénomination Celquat® L200 par la société NATIONAL STARCH)	2 %	ma
Eau	qsp	100 %

Le gel obtenu est ensuite conditionné dans un dispositif constitué par un récipient et un moyen de diffusion de type pompe vendu par la société COSTER sous la référence MS P 200 Buse V06203.

10 La composition est diffusée sans difficulté par vaporisation pour être appliquée sur les cheveux.

Exemple 5 Spray de conditionneur en flacon pompe

15 On reprend le mode opératoire de l'exemple 2 avec les constituants suivants:

Oligomère de l'exemple 1	5 %	ma
Polyaminosiloxane (commercialisée sous la dénomination DC 939 par la société DOW CORNING)	2 %	ma
Eau	qsp	100 %

Le gel obtenu est ensuite conditionné dans un dispositif constitué par un récipient et un moyen de diffusion de type pompe vendu par la société COSTER sous la référence MS P 200 Buse V06203.

20 La composition est diffusée sans difficulté par vaporisation pour être appliquée sur les cheveux.

Exemple 6 Spray aérosol

On reprend le mode opératoire de l'exemple 2 avec les constituants suivants:

Oligomère de l'exemple 1	5 %	ma
Eau déminéralisée	67 %	
Diméthyl éther	qsp	100 %

Le gel obtenu est ensuite conditionné dans un dispositif constitué par un récipient et un moyen de diffusion de type aérosol, lui même constitué par une valve référence C21326002 de la société PRECISION et un bouton poussoir référence 31696440AD87 de la société PRECISION.

La composition est diffusée sans difficulté par vaporisation pour être appliquée sur les cheveux.

REVENDICATIONS

1. Composition topique constituée par un gel aqueux comprenant un matériau gélifiant hydrophile, le dit gel présentant le profil rhéologique suivant:
 - 5 - une viscosité initiale V_0 comprise entre 3000 et 50000 Pa.s, la dite viscosité initiale V_0 étant stable jusqu'à une contrainte de cisaillement C_1
 - une viscosité V_2 après cisaillement à une contrainte C_2 pour laquelle le rapport V_0/V_2 est supérieur ou égal à 1000,
 - la différence C_2-C_1 étant inférieure ou égale à 100 Pa.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le gel présente une viscosité V_1 mesurée à la containte de cisaillement C_1 , le rapport V_0/V_1 étant inférieur ou égal à 2.
3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que la contrainte de cisaillement C_1 est supérieure ou égale à 50 Pa.
- 15 4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les chutes de viscosité induites par le cisaillement sur le gel ne sont pas immédiatement réversibles.
5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le matériau gélifiant hydrophile est un polymère gélifiant hydrophile.
- 20 6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le polymère gélifiant hydrophile est un oligomère copolyester terephthalique hydrosoluble ou hydrodispersable comprenant essentiellement des motifs répétitifs dicarboxylates de formule (I):

$$[-CO-A-CO-O-(CH_2-CH_2)_n-] \quad (I)$$
- 25 dans laquelle

A représente un groupement 1,4-phénylène, sulfo-1,3-phénylène et éventuellement 1,3-phénylène,

n va de 1 à 4,

au moins 35 % en mole, préférentiellement au moins 40 % en mole, plus

- 30 préférentiellement entre 40 et 90 % en mole desdits motifs de formule (I) étant des motifs de formule (I) pour lesquels A représente un groupement 1,4-phénylène et n est égal à 1,

au moins 7 % en mole, préférentiellement au moins 10 % en mole, plus préférentiellement entre 10 % et 25 % en mole desdits motifs de formule (I) étant des motifs de formule (I) pour lesquels A représente un groupement sulfo-1,3-phénylène,

- 5 l'oligomère copolyester pouvant comprendre éventuellement jusqu'à 20 % en mole, de préférence jusqu'à 5 % en mole de motifs de formule (I) pour lesquels A représente un groupement 1,3-phénylène, et

la masse moléculaire en poids dudit oligomère copolyester étant inférieure à 20 000, de préférence inférieure à 15 000.

- 10 7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'oligomère copolyester a une masse moléculaire en poids comprise entre 5 000 et 14 000, plus préférentiellement comprise entre 8 000 et 10 000.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend entre 0,5 et 15 % en poids par rapport au poids total de la composition de matériau gélifiant hydrophile, plus préférentiellement entre 2 et 10 % en poids.

9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition capillaire.

- 20 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle comprend un matériau fixant et/ou un matériau conditionneur et/ou des actifs pour le soin des cheveux et/ou des agents de renfort de brillance et/ou des agents de coloration des capillaire.

11. Dispositif constitué par un récipient contenant une composition selon l'une des revendications 1 à 10 et un moyen de distribution de ladite composition.

- 25 12. Dispositif selon la revendication 11, caractérisé en ce que le moyen de distribution de la composition cosmétique est une pompe.

13. Dispositif selon la revendication 11, caractérisé en ce que la composition cosmétique comprend en outre une quantité appropriée de propulseur, la distribution du produit étant assurée par un système approprié de valve de distribution commandée par une tête de distribution, elle même
30 comprenant une buse par laquelle la composition aérosol est vaporisée.

14. Dispositif selon la revendication 13, caractérisé en ce que le

propulseur est constitué par un gaz comprimé ou liquéfié, en particulier choisi parmi l'air, le gaz carbonique ou l'azote comprimés, ou encore un gaz soluble ou non dans la composition tel que le diméthyl éther, les hydrocarbures halogénés ou non et leurs mélanges.

- 5 15. Dispositif selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que la quantité de propulseur est comprise entre 20 et 50 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- 10 16. Procédé de traitement cosmétique de la peau, des muqueuses ou des phanères dans lequel on applique la composition selon l'une des revendications 1 à 10 sur la peau, les muqueuses ou les phanères.

17. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'on applique la composition au moyen d'un dispositif selon l'une des revendications 11 à 15.

au moins 7 % en mole, préférentiellement au moins 10 % en mole, plus préférentiellement entre 10 % et 25 % en mole desdits motifs de formule (I) étant des motifs de formule (I) pour lesquels A représente un groupement sulfo-1,3-phénylène,

- 5 l'oligomère copolyester pouvant comprendre éventuellement jusqu'à 20 % en mole, de préférence jusqu'à 5 % en mole de motifs de formule (I) pour lesquels A représente un groupement 1,3-phénylène, et

la masse moléculaire en poids dudit oligomère copolyester étant inférieure à 20 000, de préférence inférieure à 15 000.

- 10 7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'oligomère copolyester a une masse moléculaire en poids comprise entre 5 000 et 14 000, plus préférentiellement comprise entre 8 000 et 10 000.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend entre 0,5 et 15 % en poids par rapport au poids total de la composition de matériau gélifiant hydrophile, plus préférentiellement entre 2 et 10 % en poids.

- 15 9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition capillaire.

- 10 10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle comprend un matériau fixant et/ou un matériau conditionneur et/ou des actifs pour le soin des cheveux et/ou des agents de renfort de brillance et/ou des agents de coloration des capillaires.

11. Dispositif constitué par un récipient contenant une composition selon l'une des revendications 1 à 10 et un moyen de distribution de ladite composition.

- 25 12. Dispositif selon la revendication 11, caractérisé en ce que le moyen de distribution de la composition cosmétique est une pompe.

13. Dispositif selon la revendication 11, caractérisé en ce que la composition cosmétique comprend en outre une quantité appropriée de propulseur, la distribution du produit étant assurée par un système approprié de valve de distribution commandée par une tête de distribution, elle même comprenant une buse par laquelle la composition aérosol est vaporisée.

14. Dispositif selon la revendication 13, caractérisé en ce que le propul-

seur est constitué par un gaz comprimé ou liquéfié, en particulier choisi parmi l'air, le gaz carbonique ou l'azote comprimés, ou encore un gaz soluble ou non dans la composition tel que le diméthyl éther, les hydrocarbures halogénés ou non et leurs mélanges.

5 15. Dispositif selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que la quantité de propulseur est comprise entre 20 et 50 % en poids par rapport au poids total de la composition.

10 16. Procédé de traitement cosmétique de la peau, des muqueuses ou des phanères dans lequel on applique la composition selon l'une des revendications 1 à 10 sur la peau, les muqueuses ou les phanères.

 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'on applique la composition au moyen d'un dispositif selon l'une des revendications 11 à 15.



,

THIS PAGE BLANK (USPTO)